

03500.017449.



PATENT APPLICATION

IFW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

YUJI KONDO ET AL.

Application No.: 10/664,872

Filed: September 22, 2003

For: RECORDING MEDIUM
HAVING INK-RECEIVING
LAYER AND METHOD OF
MANUFACTURING THE
SAME

)
:
) Examiner: Betelhem Shewareged
:
) Art Unit: 1774
:
)
:
)
:
)
:
)
:
) September 29, 2006

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a copy of the following Japanese application:

2002-162911, filed June 4, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by
telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address
given below.

Respectfully submitted,

Peter Saxon
Attorney for Applicants
Registration No. 24,947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/664,872

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2002年 6月 4日

出願番号
Application Number:

特願2002-162911

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願

country code and number
of your priority application,
used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 2 - 1 6 2 9 1 1

願人

キヤノン株式会社

Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2006年 7月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



出証番号 出証特2006-3048818

【書類名】 特許願

【整理番号】 4728042

【提出日】 平成14年 6月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 02/01
B41J 02/04
B41M 05/00

【発明の名称】 被記録媒体の製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 近藤 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 森屋 研一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 三東 剛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 佐藤 元昭

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 飯田 茂平

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被記録媒体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、基材上に下塗り層を形成する工程、該下塗り層に表面処理を行う工程、顔料とポリビニルアルコールと、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上とを含有する塗工液を用いてインク受容層を形成する工程、インク受容層をキャストする工程を有する被記録媒体の製造方法において、上記表面処理工程が、下塗り層に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する塗工液を塗工及び乾燥する第一の表面処理工程と、該第一の表面処理工程後の下塗り層に更にホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する塗工液を塗工する第二の表面処理工程とを有することを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項 2】 前記顔料が、アルミナ水和物を含む請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 3】 前記塗工液中のポリビニルアルコールが、アルミナ水和物固形分に対して 5～20 質量%含有されている請求項 2 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 4】 前記表面処理工程で用いる塗工液が、ホウ砂を含む請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 5】 前記表面処理工程で用いる塗工液が、ホウ砂固形分換算で乾燥塗工量が $0.05 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ となるように調整されている請求項 4 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 6】 前記第一の表面処理工程で塗工された塗工液の乾燥塗工量が、ホウ砂固形分換算で $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ である請求項 4 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 7】 前記第二の表面処理工程で塗工された塗工液の乾燥塗工量が、ホウ砂固形分換算で $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である請求項 4 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 8】 前記第一の表面処理工程で使用する塗工液と第二の表面処理工程の塗工液が、同一組成である請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 9】 前記インク受容層の乾燥塗工量が、 $25 \sim 50 \text{ g/m}^2$ である請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 10】 前記下塗り層を、顔料とバインダを含む塗工液を塗工して形成する請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 11】 前記キャスト工程が、リウエットキャスト法を用いた工程である請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 12】 前記インク受容層を形成する工程で用いる塗工液が、ホウ酸を含む請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 13】 前記インク受容層を形成する工程で用いる塗工液が、ポリビニルアルコール固形分に対して、ホウ酸固形分換算で $1.0 \sim 15.0$ 質量%である請求項 12 に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項 14】 更に、前記第二の表面処理工程で塗工した塗工液によって下塗り層が湿潤状態を維持している間にインク受容層を形成する請求項 1 に記載の被記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被記録媒体の製造方法に関し、特に、インクジェット記録に適する被記録媒体の製造方法に関する。より具体的には、インク吸収性、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が有効に抑制された被記録媒体が得られ、且つ生産性が良好な被記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式では、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙等の被記録媒体に付着させ、画像、文字等の記録が行われる。かかるインクジェット記録方式を適用した装置では、高速低騒音での記録が可能、画像の多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、又、特別な現像、定着処理が

不要等の特徴があり、更に低価格であることから、各種画像の記録装置として、情報機器の出力装置を始め各種用途において急速に普及している。そして、記録の高速化、高精細化等の記録特性の向上に伴って、記録装置、記録方式の改良が行われ続けている。近年では、インクの小液滴化や改良も大幅に進み、画像の高画質化が一段と進み、フォトプリンタと呼ばれる高画質インクジェットプリンタに代表されるように、銀塩写真と比較しても遜色のない画像が得られるようになり、デジタルカメラ等で撮影した画像をインクジェットプリンタで印刷するユーザーも増加している。

【 0 0 0 3 】

フォトプリンタにおいては、微妙な色彩表現を可能とするために、シアン、マゼンタ、イエローの3色の他に、ブラックを始めとして、複数の淡色インクが加えられている場合が多く、画像形成にあたって、多量のインクが吐出されて被記録媒体に多量のインクが付着することになる。このため、フォトプリンタに使用される被記録媒体には、高速に且つ多量にインクを吸収できる機能が求められる。このため、インク受容層を有する被記録媒体が一般的に使用されているが、従来より提案されている水溶性樹脂や膨潤性樹脂を主成分とするインク受容層を有する被記録媒体では、フォトプリンタに対応するには高速インク吸収性能に難があるため、シリカ等の無機顔料を含有させたインク受容層を有する被記録媒体が使用される場合が多い。

【 0 0 0 4 】

近年、インク吸収性が良好で、高画質画像を得ることが可能な被記録媒体の一つとして、無機顔料にアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体が提案されている。例えば、特開平 2 - 2 7 6 6 7 0 号公報、同 4 - 3 7 5 7 6 号公報、同 5 - 3 2 0 3 7 号公報、同 7 - 8 2 6 9 4 号公報、同 7 - 2 3 2 4 7 3 号公報、同 8 - 1 3 2 7 3 1 号公報、同 9 - 6 6 6 6 4 号公報、同 9 - 7 6 6 2 8 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 8 公報、米国特許第 4, 8 7 9, 1 6 6 号明細書、同 5, 1 0 4, 7 3 0 号明細書等々が挙げられる。これらに開示されているアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体では、アルミナ水和物が正電荷を有しているため、インク中の色材である染料の定着が良好で、

しかも透明性がよいので、印字濃度が高く、発色性のよい画像が得られ、且つ表面光沢が高く、写真調画像が得られる等、従来の被記録媒体に比べて優れた長所を有している。

【 0 0 0 5 】

又、デジタルカメラの普及等により、これらの画像情報を記録するための被記録媒体に対しては、より銀塩写真に近い画像を得るため、高画質化と同時に、写真調の光沢感も求められるようになってきている。上記に挙げた提案に開示されているように、アルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体においては、その基材がフィルムである場合に、アルミナ水和物を含む塗工液を塗工してインク受容層を形成することで、写真調の光沢感を有する画像を得ている。これに対して、基材が繊維状基体、即ち、紙である場合は、インク受容層の形成にアルミナ水和物を含む塗工液を使用しても写真調の光沢感が得られず、インク受容層に光沢感を付与するため、スーパーカレンダー法やキャスト法といった方法が用いられている。この場合、キャスト法によって処理された被記録媒体の方が、インク吸収性の低下が少なく、且つ銀塩写真に近い光沢感を有する画像が与えられる。例えば、特開平 6 - 7 9 9 6 7 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 8 公報等に、アルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体において、キャスト法を用いることで、高光沢感を有する被記録媒体が得られることが開示されている。

【 0 0 0 6 】

上記のように、フォトプリンタに対応させるためには、高速に且つ多量にインクを吸収することができる被記録媒体が必要になるが、無機顔料をインク受容層に主として含有させた被記録媒体において、十分なインク吸収性を得るためには、インク受容層の乾燥塗工量を多くするのが一般的である。しかしながら、乾燥塗工量を多くすると、インク受容層にクラックが発生し易くなり、得られる画像品位が損なわれるという問題がある。一方、クラックの発生を低減するために、乾燥速度を遅くすると、生産性が著しく低下するという問題が生じる。又、クラックの発生を低減するために、インク受容層を形成するバインダを増量させる方法もあるが、この場合には、インク受容層のインク吸収性が低下し、且つドット

の広がりや細線の太りが生じ、高画質画像が得られなくなる。

【0 0 0 7】

特開平 7 - 7 6 1 6 1 号公報に、インク吸収性が良好で、クラック発生の抑制された被記録媒体として、アルミナ水和物、ポリビニルアルコール、ホウ酸又はホウ酸塩を特定量含有したアルミナゾル塗工液を基材に塗工して、インク受容層を形成した記録シートが提案されている。かかる提案において、インク受容層の乾燥塗工量としては、 23 g/m^2 が示されているに過ぎないが、当然に、 25 g/m^2 以上、例えば、インク受容層の乾燥塗工量を多くし、 35 g/m^2 と厚くした場合にクラックを発生させないようにするためには、含有させるホウ酸又はホウ酸塩の量を多くする必要があると考えられる。しかし、ホウ酸又はホウ酸塩は、バインダとして使用するポリビニルアルコールのゲル化剤として作用するため、ホウ酸又はホウ酸塩の含有量を多くすると、通常の生産過程において、塗工液は長時間使用されるので、その間に塗工液の粘度が上昇してしまい、又、ゲル化物も発生することが起こる。このため、塗工液の交換や、コーターヘッドの清掃等が必要となって、生産性が著しく低下してしまい、又、生産工程（塗工液、塗工量等）の十分なる管理も必要となってくる。即ち、インクの吸収性を向上させるためにインク受容層の乾燥塗工量を多くし、且つ、インク受容層のクラック発生を抑制させる目的で、ホウ酸又はホウ酸塩を増加させることは、かなりの生産性の低下を招くという、実用上の問題が生じてくる。

【0 0 0 8】

特開平 1 1 - 2 9 1 6 2 1 号公報には、上記のような生産工程の管理について特に配慮することなく、塗工液の安定性を保ちつつ、クラック発生の防止性があり、インク吸収性に優れた記録シートとして、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上、及び紙表面処理剤により表面処理された基材上に、ベーマイト及びポリビニルアルコールを含有するインク受容層を有する記録シート及びその製造方法が提案されている。この提案において用いられている紙表面処理剤とは、表面紙力剤又は表面サイズ剤のことである。しかし、本発明者らの検討によれば、その塗工量は 1 g/m^2 程度と少なく、このような微塗工量では、当然に、原紙（基材）のセルロースパルプ繊維や地合いが完全に覆われていない場合

があり、インク受容層の塗工時に、その繊維や地合いに起因する塗りムラ（スジ状欠陥等）が生じ易く、インク受容層中、若しくはインク受容層表面近傍や表面にセルロースパルプ繊維が存在していることになるので、この提案の記録シートにキャスト処理を施したとしても、良好且つ均質なキャスト面、即ち、写真調の高光沢面を得ることはできない。更に、この提案のように、ホウ酸やホウ酸塩で基材を処理した後、インク受容層を設ける技術が種々開示されているが（特開平 4 - 2 2 3 1 9 0 号公報、同 5 - 1 0 4 8 4 8 号公報参照）、何れも上記の場合と同様に、キャスト処理を施したとしても、良好且つ均質な写真調の高光沢面が得られないという問題がある。

【 0 0 0 9 】

特開平 1 1 - 8 1 1 9 0 号公報等に提案されているように、少なくとも高光沢を得るキャストコート紙を得るためには、基材表面のセルロースパルプ繊維や地合いを覆う層の形成が重要となる。このようなものとして、セルロースパルプ繊維や地合いを覆う層としてインク受容層が設けられ、その上にキャスト処理によって塗設されたアルミナ水和物とポリビニルアルコール含有の光沢発現層を有する記録シートが提案されている（特開 2 0 0 0 - 1 9 8 2 6 8 公報参照）。これらの技術について本発明者らが検討したところ、この光沢発現層の乾燥塗工量を 25 g/m^2 以上、例えば、 35 g/m^2 と厚くして形成すると、良好な光沢性は得られるものの、インク受容層にクラックの発生がみられることがわかった。しかし、クラックが発生するものの、例えば、乾燥塗工量が 20 g/m^2 である場合と比べて、フォトプリンタでの印字濃度は高くなる。これは、乾燥塗工量が 20 g/m^2 である場合には、フォトプリンタから多量に吐出されたインク中の染料が、アルミナ水和物を含む光沢発現層だけでは定着しきれずに、インク受容層にまで拡散したため高い印字濃度が得られなかったのに対して、乾燥塗工量を 35 g/m^2 と多くし、厚くした場合は、光沢発現層だけでインク染料が定着するため、印字濃度が高くなったものと推測された。

【 0 0 1 0 】

又、特開 2 0 0 0 - 7 3 2 9 6 公報に、セルロースパルプ繊維を覆う層として硫酸バリウム又はアルミナを含有する多孔質層を有し、且つ該多孔質層にホウ砂

を含有させた紙が提案されている。しかし、本発明者らが検討したところ、この提案の紙を基材として、先に説明した特開平 7 - 7 6 1 6 1 号公報の実施例に記載のインク受容層を乾燥塗工量 3.5 g/m^2 と厚くして形成し、キャスト処理を行った場合には、良好な光沢性が付与されるものの、クラックの発生がみられることがわかった。即ち、セルロースパルプ繊維や地合いを完全に覆う層を有し、その層をホウ酸やホウ酸塩で処理した後に、その上にアルミナ水和物等の無機顔料、ポリビニルアルコール、及びホウ酸やホウ酸塩を含有するインク受容層を形成したとしても、クラック発生の抑制された乾燥塗工量の多いインク受容層を形成するのは困難であった。以上のように、従来技術の組み合わせでは、フォトプリンタによる記録に対応できる多量のインクを迅速に吸収でき、しかもインク受容層にクラックの発生のない被記録媒体を得るのは困難であった。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、インク吸収性、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が抑制された被記録媒体が得られ、且つ、生産性が良好な被記録媒体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。即ち、本発明は、少なくとも、基材上に下塗り層を形成する工程、該下塗り層に表面処理を行う工程、顔料とポリビニルアルコールと、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上とを含有する塗工液を用いてインク受容層を形成する工程、インク受容層をキャストする工程を有する被記録媒体の製造方法において、上記表面処理工程が、下塗り層に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する塗工液を塗工及び乾燥する第一の表面処理工程と、該第一の表面処理工程後の下塗り層に更にホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する塗工液を塗工する第二の表面処理工程とを有することを特徴とする被記録媒体の製造方法である。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

本発明にかかる被記録媒体の製造方法は、基材上に下塗り層を設け、該下塗り層に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する塗工液を用い、且つ 2 工程からなる表面処理を行ない、然る後、インク受容層を形成し、その後、インク受容層の表面にキャスト法によって光沢面を形成することを特徴とする。特に、下塗り層への表面処理が、第一の表面処理工程において塗工液を乾燥させ、第二の表面処理工程においては塗工液を積極的に乾燥させることなく、特に、下塗り層が湿潤状態にある間にインク受容層を形成することが好ましい。以下に、本発明で使用する基材、インク受容層及び下塗り層を形成するための塗工液、及びこれらの形成方法、更に、下塗り層に施す表面処理方法について説明する。

【 0 0 1 4 】

本発明に用いる基材の好適なものとしては、被記録媒体の表面に光沢面を形成するためのキャスト工程において行なうインク受容層の乾燥時に、水や溶剤成分が基材裏面から蒸発し得るものが挙げられるが、特に繊維状基体、即ち、紙が好ましい。紙としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ、等の木材パルプ、ケナフ、バガス、コットン等の非木材パルプ、等のパルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダ及びサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を 1 種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種装置で製造された原紙や、上記のようにして得られた原紙に、澱粉、ポリビニルアルコール等でのサイズプレスやアンカーコート層を設けた原紙や、これらの原紙に更にコート層を設けた、アート紙、コート紙、キャストコート紙等の塗工紙、等を用いることができる。

【 0 0 1 5 】

本発明においては、上記したような原紙や塗工紙からなる基材に、そのまま下塗り層を設けてもよいが、必要に応じて基材表面の平坦化や厚みを調整する目的

でカレンダー処理を施してもよい。更に、キャスト工程における基材裏面からの水や溶剤成分の蒸発や、下塗り層の塗工性を考慮すると、JIS P 8117で表される透気度が20～500秒の基材を使用することが好ましい。基材の透気度が上記範囲に満たない場合は、基材の緻密性が低いので、これを用いた被記録媒体に印字を行うと、インクの吸収により基材が膨潤して波打ちが発生し、銀塩写真に匹敵する質感が得られない場合がある。一方、基材の透気度が上記範囲を超えるものを用いた場合は、キャスト時に、基材裏面からの水や溶剤成分が蒸発しにくくなり、良好な光沢面が得られなくなる場合がある。

【0016】

上記したと同様な理由、及びキャスト法によって得らる光沢低減防止を考慮すると、本発明においては、ステキヒトサイズ度（JIS P 8122）が20～300秒の範囲内、ベック平滑度（JIS P 8119）が10～60秒の範囲内にある基材を用いることが好適である。又、A4版以上であっても腰のある銀塩写真同様の質感、高級感のある記録媒体を得るためには、坪量140～200 g/m²、ガーレー剛度（JIS P 8125、縦目）が3～15 mNの基材を用いることが好ましい。本発明にかかる被記録媒体の製造方法では、基材の有する特性値が上記範囲となるように、坪量、厚み、灰分、内添サイズ剤量、及び表面サイズ量等を適宜に選択し、調整された基材を用いることが好ましい。

【0017】

次に、下塗り層の形成材料について説明する。該下塗り層は、顔料とバインダーを含む塗工液によって形成できるが、インク受容性を有するものとすることが好ましい。顔料としては、以下に挙げるものの中から選択される1種以上を用いることができる。例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、及び加水ハロサイト等の無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プ

ラスチックピグメント、ポリエチレン粒子、マイクロカプセル粒子、尿素樹脂粒子、及びメラミン樹脂粒子等の有機顔料等が挙げられる。

【0018】

バインダとしては、上記に挙げた顔料を結着し、被膜を形成する能力のある材料であって、且つ、本発明の効果を損なわない範囲のものであれば、特に制限はなく利用することができる。例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール又はその誘導体；ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレンー酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；或いは、これら各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；或いは、これら各種重合体にカチオン基を用いてカチオン化したもの、カチオン性界面活性剤にて重合体表面をカチオン化したもの、カチオン性ポリビニルアルコール下で重合し、重合体表面に該ポリビニルアルコールを分布させたもの、カチオン性コロイド粒子の懸濁分散液中で重合を行い、重合体表面に該粒子が分布しているもの；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂等の水性バインダ；ポリメチルメタクリレート等のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体樹脂；ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダ等を挙げることができる。上記は、単独、或いは複数を混合して用いることができる。

【0019】

更に、白色度、色調調整のために、下塗り層の形成材料に、蛍光染料や色顔料を併用しても構わない。写真の質感、視覚の最適化のためには、やや青白く調整することが好ましく、JIS Z 8729で表される色相は、 L^* : 92～98、 a^* : -3～3、 b^* : -4～2となるように調整することが好ましい。

【0020】

本発明の製造方法では、下塗り層は、基材の少なくとも 1 方の面に 1 層以上設ける。被記録媒体の環境カールの安定性を考慮すると、下塗り層は、基材の表裏両面に設けることが好ましい。又、基材のセルロースパルプを覆うためには、乾燥塗工量が 10 g/m^2 以上、更には 15 g/m^2 以上であることが好ましい。乾燥塗工量が 10 g/m^2 未満では基材のセルロースパルプ繊維や地合いを完全に覆うことが困難となり、光沢性に影響する場合がある。又、バインダは、顔料に対して、5～50 質量%になるように使用することが好ましい。上記範囲に満たない場合は、基材のセルロースパルプや地合いが完全に覆われない場合が生じる。又、下塗り層にクラックが発生し易くなり、且つ下塗り層の機械的強度が不十分となり、インク受容層形成後も粉落ちが生じ易くなる。上記範囲を超える場合は、インク溶媒の吸収性の低下や、キャスト時の水分等の蒸発（基材裏面への蒸気の移動）が悪化する傾向がみられるので好ましくない。

【0021】

上記のようにして下塗り層形成後、必要に応じてカレンダー処理を施してもよい。

【0022】

更に、キャスト工程における基材裏面からの水や溶剤成分の蒸発や、後述する第一及び第二の表面処理工程において、下塗り層へ塗工する塗工液の塗工性（濡れ性）や、下塗り層上に形成するインク受容層用形成材料の塗工性等を考慮すると、両面下塗り層付き基材の透気度（J I S P 8 1 1 7）が 1, 5 0 0～5, 0 0 0 秒となるようにすることが好ましい。透気度が上記範囲に満たない場合は、下塗り層付き基材の緻密性が低いので、後述する第一及び第二の表面処理工程での架橋剤（塗工液中のホウ酸やホウ酸塩）の浸透が高く、架橋剤すべてが有効に働かない場合が生じる。或いは、より多くの塗布量が必要となる。又、第二の表面処理工程においては、丁度溢れなく浸透する塗工状態となるようにすることが好ましいが、塗布量の調整が難しく、C D / M D 方向全域での経時安定的塗工が困難となる。

【0023】

一方、両面下塗り層付き基材の透気度が上記範囲を超える場合は、後述する第

一及び第二の表面処理工程で塗工する塗工液の浸透性が低く、インク受容層用塗工液をその上に塗工した際に、インク受容層用塗工液が第二の表面処理に用いた塗工液の溢れにより浮動したり、形成したインク受容層にクラックが入り易くなる。更に、キャスト時に、下塗り層付き基材裏面からの水や溶剤成分の蒸発がしにくくなり、良好な光沢面が得られなくなる場合がある。同様な理由から、下塗り層付き基材は、ステキヒトサイズ度 1 0 0 ~ 4 0 0 秒、ベック平滑度 1 0 0 ~ 5 0 0 秒とすることが好適である。上記範囲を満足するものは、下塗り層の材料組成や乾燥塗工量、又、カレンダ処理等を適宜に調整することで得ることができる。又、A 4 版以上であっても腰のある銀塩写真同様の質感、高級感のある記録媒体を得るためには、更に、下塗り層付き基材の坪量としては 1 6 0 ~ 2 3 0 g / m²、ガーレー剛度 (J I S P 8 1 2 5、縦目) が 7 ~ 1 5 mN になるようにすることが好ましく、基材の選択や、下塗り層の形成を適宜なものとすることで得られる。

【 0 0 2 4 】

又、写真の質感、視覚の最適化のためには、やや青白く調整することが好ましく、下塗り層付き基材においても基材の場合と同様に、J I S Z 8 7 2 9 で表される色相は L* : 9 2 ~ 9 8、a* : - 3 ~ 3、b* : - 4 ~ 2 となるように調整することが好ましい。

【 0 0 2 5 】

又、基材と下塗り層との間に、必要に応じて、例えば、サイズ剤を含有するサイズ調整層や易接着層等の別層を設けてもよい。更に、基材と下塗り層の接着性を向上させるためにコロナ処理を施してもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明では、上記のようにして形成した下塗り層に、後述する表面処理を施した後、最表層であるインク受容層を形成する。以下、本発明で用いるインク受容層の形成材料について説明する。インク受容層は、一般的には、下記に挙げるような顔料と、バインダとを含む塗工液を塗布することで形成できる。無機顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、

合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化マグネシウム等の無機顔料が挙げられ、有機顔料としては、例えば、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン粒子、マイクロカプセル粒子、尿素樹脂粒子、メラミン樹脂粒子等が挙げられる。中でも、染料定着性、透明性、印字濃度、発色性、及び光沢性の点で、特にアルミナ水和物を主成分として含有させることが好ましい。無機顔料中のアルミナ水和物の含有率は 1 0 0 ~ 6 0 質量%とすることが好ましい。この範囲に満たない場合は、上記アルミナ水和物に起因する性能、即ち、インク染料定着性、透明性、印字濃度、発色性、光沢性等が十分に得られない場合がある。

【 0 0 2 7 】

アルミナ水和物としては、例えば、下記一般式により表されるものを好適に利用できる。



(上記式中、 n は 0、1、2 又は 3 の何れかを表し、 m は 0 ~ 1 0、好ましくは 0 ~ 5 の範囲にある値を表す。但し、 m と n は同時に 0 にはならない。 $m\text{H}_2\text{O}$ は、多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 m は整数又は整数でない値をとることができる。又、この種の材料を加熱すると m は 0 の値に達することがあり得る。)

【 0 0 2 8 】

アルミナ水和物は一般的には、米国特許第 4, 2 4 2, 2 7 1 号明細書、同 4, 2 0 2, 8 7 0 号明細書に記載されているような、アルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解を行う方法、又、特公昭 5 7 - 4 4 7 6 0 5 号公報等に記載されている、アルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法、等の公知の方法で製造することができる。

【 0 0 2 9 】

本発明において好適なアルミナ水和物としては、X線回折法による分析でベーマイト構造若しくは非晶質を示すアルミナ水和物であって、特に、特開平 7 - 2 3 2 4 7 3 号公報、特開平 8 - 1 3 2 7 3 1 号公報、特開平 9 - 6 6 6 6 4 号公

報、特開平 9 - 7 6 6 2 8 号公報等に記載されているアルミナ水和物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

尚、Rocekら (Collect Czech Chem Commun., 56巻、p1253~1262、1991年) は、アルミニウム水和物の細孔構造は、析出温度、溶液 pH、熟成時間、表面活性剤等に影響されることを報告しており、上記アルミナ水和物は、その製造過程において細孔物性の調整がなされる。その際に、インク受容層を、後述する好適な B E T 比表面積、細孔容積を満たすものとなるようにするためには、細孔容積が $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、B E T 比表面積が $40 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ に調整されたアルミナ水和物を用いることが好ましい。アルミナ水和物の細孔容積、B E T 比表面積が上記範囲外であると、形成されるインク受容層の細孔容積、B E T 比表面積を、後述する好ましい範囲内に調整することが困難になる場合がある。尚、アルミナ水和物の細孔容積、B E T 比表面積の値は、窒素吸着脱離法により求められる。

【 0 0 3 1 】

又、本発明において好適なアルミナ水和物の形状としては、平板状で、平均アスペクト比が $3 \sim 10$ 、平板面の縦横比 $0.6 \sim 1.0$ であるものが好ましい。アスペクト比の定義は、特公平 5 - 1 6 0 1 5 号公報に記載されている方法で求めることができる。上記アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で示す。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を顕微鏡又は電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。上記平板面の縦横比は、アスペクト比と同様に、粒子を顕微鏡で観察して平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比である。平均アスペクト比が上記範囲を満たさないアルミナ水和物を使用した場合は、形成したインク受容層の細孔分布範囲が狭くなる恐れがある。又、上記範囲を超えるものを使用する場合は、アルミナ水和物の粒子径を揃えて製造するのが困難になる恐れがある。縦横比が上記範囲を満たさないものを使用する場合も、同様にインク受容層の細孔径分布が狭くなる。

【 0 0 3 2 】

文献 (Rocek J., et al., Applied Catalysis, 74巻、p29~36、1991年) にも記載されているように、アルミナ水和物の中には、繊維状とそうでない形状のものがあることが一般に知られている。本発明者らの知見によれば、同じアルミナ水和物であっても、平板状のアルミナ水和物の方が、繊維状のものよりも分散性がよい。又、繊維状のアルミナ水和物の場合は、塗工時に下塗り層表面に対して平行に配向する傾向がみられ、形成される細孔が小さくなる場合があり、このためにインク受容層のインク吸収性が小さくなることがある。これに対して、平板状のアルミナ水和物を用いた場合は、塗工により配向する傾向は小さく、このため形成されるインク受容層の細孔の大きさや、インク吸収性への影響は少ない。更に、リウエット法でインク受容層を湿潤状態にさせてキャスト工程を行う場合には、配向する傾向の小さい平板状アルミナ水和物の方が水分の吸収性がよいので、再湿液が浸透し易いため、インク受容層が膨潤し、アルミナ水和物粒子の再配列が起こり易い。従って、高い光沢性を得ることができる。又、効率よく再湿液が浸透するので、キャスト時の生産効率も高くなる。

【 0 0 3 3 】

インク受容層の顔料としてシリカ等の板状ではないものを用いてもよいが、光沢性を高くするという点においては、上記のことから板状アルミナ水和物を用いるのが好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、インク受容層形成用の塗工液に使用するバインダに、ポリビニルアルコールを用いる。ポリビニルアルコールとしては、アルミナ水和物等の顔料の結着性の点から、ケン化度 7 0 % 以上、より好ましくは、8 0 % 以上のものが好ましく、又、重合度としては、5 0 0 以上のものを使用することが好ましい。ポリビニルアルコールの含有量としては、アルミナ水和物に対して、5 ~ 2 0 質量%になるようにするのが好ましい。ポリビニルアルコールの含有量が上記範囲に満たない場合は、インク受容層にクラックが発生し易くなり、又、インク受容層の機械的強度が不十分となり、粉落ちが生じ易くなる。一方、上記範囲を超える場合は、インク吸収性の低下（例えば、インクが溢れ、画像に滲みの発生）や、インク染料の吸着性の低下が生じる恐れがあるので好ましくない。更に

、高温高湿下においても十分なインク吸収性を得るためには、ポリビニルアルコールの含有量を 5 ～ 15 質量% の範囲とすることが好ましい。

【0035】

本発明においてインク受容層の形成の際に使用するバインダとしては、上記したポリビニルアルコールに併用して、先に、下塗り層に使用できるものとして説明したと同様のバインダを用いることができる。この場合も、バインダの含有量が、アルミナ水和物に対して、5 ～ 20 質量% になるようにするのが好ましい。先に述べたと同様に、上記範囲に満たない場合は、インク受容層にクラックが発生し易くなり、且つインク受容層の機械的強度が不十分となる。一方、上記範囲を超える場合は、インク吸収性の低下やインク染料の吸着性の低下が生じる恐れがあるので好ましくない。更に、高温高湿下でも十分なインク吸収性を得るには、5 ～ 15 質量% の範囲が好ましい。尚、本発明においては、バインダ中におけるポリビニルアルコールの含有率を 70 質量% 以上とすることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、インク受容層にクラックが発生し易くなるので好ましくない。

【0036】

上記のようにして形成するインク受容層の形成材料中に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた 1 種以上を含有させることは、インク受容層のクラック発生抑制効果の点から極めて有効である。この際に用いることのできるホウ酸としては、オルトホウ酸 (H_3BO_3) だけでなく、メタホウ酸や次ホウ酸等が挙げられる。ホウ酸塩としては、上記ホウ酸の水溶性の塩であることが好ましく、具体的には、例えば、ホウ酸のナトリウム塩 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等) や、カリウム塩 ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KBO_2 等) 等のアルカリ金属塩、ホウ酸のアンモニウム塩 ($\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4BO_2 等)、ホウ酸のマグネシウム塩やカルシウム塩等のアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。

【0037】

塗工液の経時安定性と、クラック発生抑制効果の点からホウ酸を用いることが好ましい。又、その使用量としては、インク受容層中のポリビニルアルコール

に対して、ホウ酸固形分 1.0～15.0 質量%の範囲で用いることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、クラックが発生する場合があります、又、上記範囲を超える場合は、塗工液の経時安定性が低下するため好ましくない。即ち、生産する場合においては、塗工液を長時間に渡って使用するので、ホウ酸の含有量が多いと、その間に塗工液の粘度の上昇や、又、ゲル化物の発生が起こり、塗工液の交換やコーターヘッドの清掃等が頻繁に必要となり、生産性が著しく低下してしまう。更に、上記範囲を超える場合、後述する第一及び第二の表面処理同様の理由で、キャスト工程において、点状の表面（キャスト面）欠陥が生じ易くなり、均質で良好な光沢面が得られない場合がある。

【0038】

以上のような字量によって形成されるインク受容層は、高インク吸収性、高定着性等の本発明の所期の目的及び効果を達成する上から、その細孔物性が、下記の条件を満足するものであることが好ましい。先ず、インク受容層の細孔容積は、 $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲内にあることが好ましい。即ち、細孔容積が、上記範囲に満たない場合は、十分なインク吸収性能が得られず、インク吸収性の劣ったインク受容層となり、場合によっては、インクが溢れ、画像に滲みが発生する恐れがある。一方、上記範囲を超える場合は、インク受容層に、クラックや粉落ちが生じ易くなるという傾向がある。又、インク受容層の BET 比表面積は、 $20 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、十分な光沢性が得られないことがあり、又、ヘイズが増加するため（透明性が低下するため）、画像が、白もやがかかったようになる恐れがある。更に、この場合には、インク中の染料の吸着性の低下を生じる恐れもあるので好ましくない。一方、上記範囲を超えると、インク受容層にクラックが生じ易くなるので好ましくない。尚、細孔容積、BET 比表面積の値は、窒素吸着脱離法により求められる。

【0039】

又、インク受容層を形成する場合には、高いインク吸収性を考慮して、その乾燥塗工量が $25 \sim 50 \text{ g}/\text{m}^2$ となるようにすることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、特に、シアン、マゼンタ、イエローの 3 色のインクに、ブラック

インクその他、複数の淡色インクが加えられているようなプリンタに用いた場合に、十分なインク吸収性が得られず、即ち、インク溢れが生じ、ブリーディングとなる場合が発生したり、下塗り層にまでインク染料が拡散し、印字濃度が低下する場合があるので好ましくない。一方、上記範囲を超える場合には、クラックの発生を抑え切れないことが生じる恐れがある。更には、インク受容層用塗工液材料にアルミナ水和物を用いる場合には、その乾燥塗工量が 30 g/m^2 より多く、 45 g/m^2 以下となるようにすることが好ましい。即ち、 30 g/m^2 より多いと、高温高湿環境下においても十分なインク吸収性を示すインク受容層が得られるので好ましく、乾燥塗工量を 45 g/m^2 以下とすると、インク受容層の塗工ムラが生じにくくなる。

【0040】

以下に、本発明の被記録媒体の製造方法の好適な形態について説明する。まず、インク受容層を形成する場合に使用する塗工液の調製においては、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上をアルミナ水和物分散液と混合し、得られた混合液と、バインダであるポリビニルアルコール水溶液とを塗工の直前で混合して塗工液とするミキシング装置を使用することが好ましい。このようにすれば、製造工程中に生じる塗工液粘度の経時的上昇やゲル化を低減することができるので、生産効率の向上を図ることができる。上記で使用するアルミナ水和物分散液中のアルミナ水和物の固形分濃度は、 $10 \sim 30$ 質量%であることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、アルミナ水和物分散液の粘度が低いため、インク受容層用の塗工液の粘度も低くなり、且つ塗工液の固形分濃度も低下してしまうので、必要な乾燥塗工量を得るのが困難になる場合がある。一方、上記範囲を超える場合は、アルミナ水和物分散液の粘度が高くなり、インク受容層の粘度も高くなるので、塗工性に問題が生じる場合がある。

【0041】

先に説明した下塗り層や、上記のインク受容層を形成する際に使用する塗工液中には、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、耐水化剤、染料定着剤等を、必要に応じて適宜に含

有させることができる。

【 0 0 4 2 】

先に説明したように、本発明にかかる製造方法では、インク受容層を下塗り層に積層させて形成するが、その場合に下塗り層に2工程からなる表面処理を行なう。第一の表面処理工程で用いられるホウ酸、ホウ酸塩としては、クラック発生の抑制効果の点から、ホウ砂（四ホウ酸ナトリウム）を用いることが最も好ましい。第一の表面処理工程で用いる塗工液は、例えば、ホウ砂固形分換算で0. 0 5 ~ 2. 0 g / m²の乾燥塗工量となるようにするのが好ましい。上記範囲に満たない場合は、クラックが発生する場合があります、又、上記範囲を超える場合は、キャスト工程において、点状の表面（キャスト面）欠陥が生じ易くなり、均質で良好な光沢面を得られない場合がある。点状の欠陥は、ポリビニルアルコール及び／又はアルミナ水和物と、ホウ酸又はホウ酸塩との架橋反応等の相互作用が進み過ぎてインク受容層塗膜が硬くなり、キャスト性が低下するために生じるものと推察している。

【 0 0 4 3 】

第一の表面処理工程では、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上を含有する塗工液、例えば、ホウ砂の5 %水溶液を下塗り層上に塗工後、乾燥を行なう。上記塗工液には、必要に応じて脱泡のためにアルコール等の溶剤を含有させてもよい。

【 0 0 4 4 】

第一の表面処理工程は、乾燥塗工量を少なくすることが好ましいので、塗工及び乾燥速度をかなり速くすることが可能であり、例えば、毎分5 0 ~ 2 0 0 mでの処理が可能である。インク受容層に十分なインク吸収性を付与するために、本発明では、上記のような方法を用いることで乾燥塗工量の多いインク受容層の形成を可能としているが、かかる方法の他に、インク受容層を多層にすることで、乾燥塗工量の多いインク受容層を形成する方法もある。しかし、以上述べたように、上記した下塗り層への第一の表面処理工程は、処理速度が極めて速いので、インク受容層を多層形成する方法よりも高い生産効率が達成できる。

【 0 0 4 5 】

上記した第一の表面処理工程に続いて行なう第二の表面処理工程では、第一の表面処理工程を施した表面処理済みの下塗り層上に、更に、第一の表面処理の場合と同様に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上を含有する塗工液を塗工して行なう。かかる第二の表面処理では、第一の表面処理工程の場合とは異なり、塗工後に塗工液の乾燥を積極的には行なわない。そして、下塗り層がある程度の湿潤状態を保っている間に、引き続いて次のインク受容層の形成をすることが好ましい。勿論、下塗り層を乾燥した後、その上にインク受容層を塗工してもよいが、この場合には、インク受容層用の塗工液のゲル化速度、或いは、架橋速度が速くなり、十分にレベリングしない状態で塗工液の粘度が上昇するので、塗工面が好ましくない状態となる恐れがある。

【0046】

第二の表面処理工程で塗工した塗工液によって、下塗り層をある程度の湿潤状態にし、その状態でインク受容層を形成させると、下記のような状態になると考えられる。まず、下塗り層へ行なう第一の表面処理工程では塗工液を乾燥させるので、下塗り層上、或いは下塗り層中（恐らく層中の上部）には、ホウ酸やホウ酸塩（以下、ホウ酸塩等）が固体として存在することになる。そして、この状態で次の第二の表面処理及びインク受容層の形成が行なわれると、第二の表面処理工程で塗工されたホウ酸やホウ酸塩水溶液（以下、ホウ酸塩処理液等）で、その固体の一部が溶解される。これと同時に、インク受容層用塗工液と、第二の表面処理工程で塗工されたホウ酸塩処理液等とが、下塗り層とインク受容層との界面において液体－液体状態で接触混合することになる。即ち、第一の表面処理工程で塗工したホウ酸塩等を固体から供給して液体化できると同時に、インク受容層用の塗工液のゲル化或いは架橋を、液体－液体の反応で行なわせることで、効率よく、且つマイルドに反応を進行させる現象が生じているものと推察される。これに対して、インク受容層用塗工液と、ホウ酸塩等の固体が接触した場合は、ホウ酸塩等の固体はインク受容層用塗工液に溶解するものの、その溶解した部分の液体はかなりの高濃度となるので、その部分でインク受容層用塗工液のゲル化或いは架橋が急激に進み、十分レベリングしない状態で塗工液の粘度が上昇し、塗工面に好ましくない状態が生じることになる。

【0047】

従って、本発明の製造方法においては、下塗り層の表面処理を2度の工程で行うこと、即ち、第一及び第二の表面処理工程が重要であり、且つ、第一の表面処理ではホウ酸塩処理液等で下塗り層表面を処理（塗工）した後、乾燥させてホウ酸塩等を固体化し、次の、第二の表面処理では、塗工後に積極的に乾燥させないことが重要である。即ち、本発明者らは、これら2工程からなる表面処理を採用することで、ホウ酸塩等の固体が存在している下塗り層をホウ酸塩処理液等によって湿潤状態を保ち、この状態の下塗り層の上にインク受容層を形成させ、この結果、クラックの発生が抑制され、しかも乾燥塗工量の多い厚いインク受容層の形成が可能となることを見出して、本発明を完成した。

【0048】

本発明において行なう第二の表面処理工程で用いるホウ酸やホウ酸塩としては、先に述べたインク受容層の形成の際や、第一の表面処理工程で用いたものと同様のものを使用できるが、特に、上記したインク受容層形成段階におけるゲル化速度或いは架橋速度、使用中に生じるインク受容層用塗工液の粘度変化、及び、形成したインク受容層に対するクラック発生の抑制効果等の点から、ホウ砂を用いることが好ましい。第二の表面処理工程においては、第一の表面処理済み下塗り層に、塗工液が丁度溢れなく浸透する程度の塗工量とすることが好ましい。第一の表面処理済みの下塗り層の吸収性にも因るが、第二の表面処理の塗工液の溢れが多いと、インク受容層用塗工液の塗工時に、インク受容層用塗工液が、第二の表面処理工程で用いた塗工液の溢れにより浮動してしまう恐れがあり、好ましくない。

【0049】

更に、第二の表面処理工程では、ホウ砂固形分換算で0.05～2.0 g/m²の乾燥塗工量になるように、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上の固形分濃度を調整することが好ましい。上記乾燥塗工量の範囲に満たない場合は、クラックが発生する場合があります、又、上記範囲を超える場合は、インク受容層のゲル化速度或いは架橋速度が速くなり過ぎ、インク受容層用塗工液の粘度上昇が激しく、インク受容層を形成する際に、塗工液の塗工に支障が生じる場

合がある。又、キャスト工程において、第一の表面処理同様の理由で点状の欠陥が生じ易くなり、均質で良好な光沢面が得られない場合がある。

【0050】

第二の表面処理工程では、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上を含有する塗工液、例えば、ホウ砂の5%水溶液を用い、これを第一の表面処理済みの下塗り層上に塗工する。上記塗工液には、必要に応じて脱泡のためにアルコール等の溶剤を含有させてもよい。

【0051】

更に、第一及び第二の表面処理工程で塗工する塗工液の乾燥塗工量は、第一と第二の表面処理の関係から、クラック発生の抑制という観点に立って適宜に決定することができる。例えば、第一の表面処理工程での塗工量を少なくする場合には、第二の表面処理工程での塗工量を多くすることで補うことができるが、塗工量の制御の容易さ、及び、次に行なう第二の表面処理工程での塗工量との関係とといったことを考慮して、第一の表面処理工程での乾燥塗工量を $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ とし、塗工速度と、第一の表面処理での塗工量との関係を考慮して、第二の表面処理工程における塗工液の乾燥塗工量を $0.3 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ にすることが好ましい。

【0052】

本発明の製造方法によって得られる被記録媒体で、インク受容層のクラックの発生が抑制される機構については明らかではないが、本発明者らは、下記に挙げる現象に起因するものと考えている。先ず、下塗り層の表面処理に用いるホウ酸やホウ酸塩と、インク受容層用塗工液中のポリビニルアルコールとの作用、即ち、ゲル化及び／又は架橋反応により、(1) ポリビニルアルコールの下塗り層への浸透が抑制され、それ故、インク受容層内のバインダを比較的均一に分布させることができること、更に、インク受容層形成時の乾燥段階において、(2) ゲル化及び／又は架橋反応が起きて粘度上昇するため、塗工液の動きを低減することができること、等によるものと推察している。又、特にインク受容層の形成材料にアルミナ水和物を用いた場合には、アルミナ水和物と、ホウ酸やホウ酸塩との架橋反応により、いわゆる無機ポリマーとなることも推定される。即ち、ホウ

酸やホウ酸塩と、アルミナ水和物及びポリビニルアルコールとの相互作用が、インク受容層のクラック抑制に働いているものと推察している。

【0053】

又、インク受容層の形成材料中や、下塗り層に塗工される第一及び第二の表面処理工程に用いるホウ酸やホウ酸塩の量が、先に説明した種々の範囲内で、且つ多いほどインク吸収性の向上がみられる。この理由は定かではないが、インク受容層等のバインダに好適に用いられるポリビニルアルコールは、インクに使用されている溶媒（水等）によって僅かに溶解すると思われるが、ポリビニルアルコールと、ホウ酸やホウ酸塩との架橋反応によって、その僅かな溶解も殆どなくなり、この結果、インク受容層に形成されている細孔の減少が生じなくなるためと推察している。但し、インク吸収性が向上すると、画像濃度は低下する傾向がみられるので、インク吸収性と画像濃度とを考慮して、ホウ酸、ホウ酸塩の量を適宜決定する必要がある。

【0054】

上記で説明した下塗り層、インク受容層、表面処理工程における各塗工液の塗工は、前記したような適正塗工量が得られるように、例えば、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーター、ロッドブレードコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、エクストルージョン方式を用いたコーター、スライドホッパー方式を用いたコーター、サイズプレス等の各種塗工装置を適宜選択して用い、オンマシン、オフマシンで塗工される。塗工時に、塗工液の粘度調整等を目的として、塗工液を加温してもよく、コーターヘッドを加温することも可能である。

【0055】

塗工後の乾燥には、例えば、直線トンネル乾燥機、アーチドライヤー、エアループドライヤー、サインカーブエアフロートドライヤー等の熱風乾燥機、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波等を利用した乾燥機等を、適宜選択して用いることができる。

【0056】

本発明にかかる被記録媒体の製造方法では、上記のようにしてインク受容層を

形成した後、キャスト工程で、インク受容層の表面に光沢面を形成する。この結果、得られる被記録媒体は、光沢のある写真調画像の形成が可能なものとなる。光沢面を形成する方法としてはキャスト法の中でも、特にリウエットキャスト法を適用することが好ましい。

【0057】

キャスト法とは、湿潤状態、又は可塑性を有している状態にあるインク受容層を、加熱された鏡面状のドラム（キャストドラム）面に圧着し、圧着した状態で乾燥し、その鏡面をインク受容層表面に写し取る方法であり、以下の3つの代表的な方法がある。即ち、一つは、塗工液を過剰に基材に塗工し、プレスロールとキャストドラムの間で絞るようにして適正塗工量にした後、そのまま加熱されているキャストドラムに圧着して乾燥する直接法、又、別の方法は、基材に塗工された塗工液を一度乾燥、又は半乾燥状態にした後、水を主成分とする再湿液によりインク受容層を可塑性を有した状態（湿らせた状態）に戻し、その後に加熱されているキャストドラムに圧着して乾燥するリウエット法（間接法）、更には、基材に塗工された塗工液をある程度乾燥し、続いて酸等の凝固剤で処理した後、流動性のないゲル状態で、加熱されているキャストドラムに圧着して乾燥する凝固法である。

【0058】

これらのキャスト法は、何れも、写真調画像の形成が可能な被記録媒体を製造する場合に利用できるが、製造速度という点において、リウエット法が、他2種の方法に比べはるかに速くなるので好ましい。又、先に述べたように、本発明においては、被記録媒体のインク受容層にアルミナ水和物を用いることが好ましいが、この場合には、特にリウエットキャスト法を用いることによって高光沢性が得られるので、より好ましい。

【0059】

リウエットキャスト法で用いる再湿液には、水を主成分とし、これに、例えば、アンモニウム塩、ポリアミド樹脂、ヘキサメタリン酸等のリン化合物、アミド化合物、フッ化物、硫酸亜鉛、蟻酸カルシウム等を添加したものをを用いることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

尚、キャスト工程で凝固法を用いる場合に使用する凝固液に添加することのできる凝固剤としては、例えば、蟻酸、酢酸、シュウ酸、塩酸、硫酸等の酸、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、炭酸カリウム、塩化バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の塩、ホウ酸、及びホウ酸塩等を挙げることができる。これらの中から 1 種又は複数種を選択して用いることができる。

【 0 0 6 1 】

キャスト法で使用するキャストドラムは、一般のキャストコート紙の製造条件と同様に、本発明においても、その表面粗度、表面温度、直径、線圧、及び速度を、適宜選択することが可能であるが、ドラムの表面温度を、80～120℃としておくことが好ましい。温度がこの範囲に満たない場合には、光沢面の光沢性が低下する可能性があり、この範囲を超える場合は、キャストドラムに圧着されたインク受容層が急激に加熱されて、沸騰され易くなる傾向がある。沸騰が起これば、インク受容層は、キャストドラムと完全に密着することができなくなり、キャストドラムの鏡面の写し取りが不十分となり、光沢面が著しく損なわれる場合がある。

【 0 0 6 2 】

本発明にかかる被記録媒体の製造方法においては、更に、基材裏面（インク受容層を形成する側と反対側の面）に裏面層の形成工程を加え、裏面層を有する被記録媒体を製造してもよい。裏面層を形成することは、印字前や印字後において生じるカール低減のためには有効である。

【 0 0 6 3 】

この場合に形成する裏面層は、顔料とバインダとを含む層であるが、先に説明した下塗り層やインク受容層の形成に用いる塗工液と同様の顔料やバインダを用いることができる。被記録媒体の印字前、印字後のカール発生の抑制効果を考慮すると、吸湿時に、基材表面側の下塗り層及び／又はインク受容層と同様の収縮

を生じるものが好ましい。このためには、下塗り層やインク受容層と同系統の顔料やバインダを用いることが好ましい。特に、厚めの層であるインク受容層の形成材料と同系統の、顔料やバインダを用いることがより好ましい。裏面層の乾燥塗工量は、印字前、印字後のカール発生の抑制効果を考慮すると、 10 g/m^2 以上とすることが好ましい。裏面層の塗工は、先に説明した、下塗り層、インク受容層、下塗り層の表面処理における、塗工及び乾燥と同様の方法で行うことができる。

【0064】

更に、本発明にかかる被記録媒体を製造する場合には、必要に応じて、上記した裏面層と基材との間に、前記した下塗り層のような別層を設けてもよい。この場合には、裏面側にも光沢面を形成することが可能となり、表裏両面に光沢面を有する被記録媒体を得ることができる。又、裏面層、又は裏面層及び／又は別層に印字性能を付与すれば両面印字も可能となる。

【0065】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0066】

先ず、本発明において使用した各種の物性値の測定方法や、評価方法について説明する。

<ステキヒトサイズ度>

被記録媒体をA4サイズに断裁し、その5枚をそれぞれ、気温 23°C 及び湿度 50% の条件下に2時間以上放置し、その後、JIS P8122に準拠して、各1枚毎にステキヒトサイズ度の測定を行い、5枚の平均値として求めた。

【0067】

<透気度>

上記のステキヒトサイズ度の測定の場合と同様の状態に放置した後、JIS P8177に準じて各1枚毎に測定を行い、5枚の値の平均値として求めた。

【0068】



<ベック平滑度>

上記のステキヒトサイズ度の測定の場合と同様の状態に放置した後、J I S P 8 1 1 9 に準じて各 1 枚毎に測定を行い、5 枚の値の平均値として求めた。

【 0 0 6 9 】

<ガーレー剛度>

上記ステキヒトサイズ度の測定の場合と同様の状態に放置した後、J I S P 8 1 2 5 に準じて各 1 枚毎に縦目方向の測定を行い、5 枚の値の平均値として求めた。

【 0 0 7 0 】

<B E T 比表面積、細孔容積>

アルミナ水和物を十分に加熱脱気してから、窒素吸着脱離法を用いた装置（カンタクローム社製、オートソープ 1）で測定した。

・ B E T 比表面積の計算は、Brunauerらの方法を用いた（J. Am. Chem. Soc., 60巻、309、1938年参照）。

・ 細孔容積の計算は、Barrettらの方法を用いた（J. Am. Chem. Soc., 73巻、373、1951年参照）。

【 0 0 7 1 】

<クラックの発生>

被記録媒体を A 4 サイズに断裁し、目視によって 5 枚観察し、5 段階評価を行った。その評価基準は、下記の通りである。

5：クラックの発生が全く見られず良好。

4：微細なクラックの発生が少し観察される。

3：微細なクラックの発生が、評価 4 の場合よりも多く観察される。

2：微細なクラックの発生が、評価 3 の場合よりも多く観察され、大きめのクラックの発生も観察される。

1：多数のクラックの発生があり不良。

【 0 0 7 2 】

<画像濃度>

B J F 9 0 0（キヤノン（株）製）を用いて、ブラックの 3 c m 四方の 1 0 0

%印字部を印刷し、印字部をマクベス反射濃度計（商品名：R D - 9 1 8、Kollmorgen Corporation社製）を用いて測定した。

【 0 0 7 3 】

< 光沢度 >

J I S Z 8 7 4 1 に準じて、光沢度計（商品名：V G 2 0 0 0、日本電色工業（株）製）を用いて、2 0 度の鏡面光沢度を測定した。

【 0 0 7 4 】

< インク吸収性 >

B J F 9 0 0（キヤノン（株）製）を用いて、単色であるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの 3 c m 四方の各 1 0 0 % 印字部と、2 次色であるレッド（イエロー 1 0 0 % とマゼンタ 1 0 0 % の 2 次色）、ブルー（マゼンタ 1 0 0 % とシアン 1 0 0 % の 2 次色）、グリーン（イエロー 1 0 0 % とシアン 1 0 0 % の 2 次色）の 3 c m 四方の各 1 0 0 % 印字部とをそれぞれ印刷した。そして、印字部の目視による観察及び触指により、4 段階評価を行なった。その評価基準は、下記の通りである。

4：印字直後、2 次色画像の全てにおいてもインクが指に付着しない。

3：印字直後、2 次色画像で極僅かなインク溢れがあるが、短時間で吸収され、且つ、印字直後の単色画像の全てにおいて、インクが指に付着しない。

2：印字直後、2 次色画像で僅かなインク溢れがあり、評価 3 の場合よりも時間はかかるものの吸収され、且つ、印字直後の単色画像の全てにおいて、インクが指に付着しない。

1：印字直後、単色画像のいずれかにおいてインクが指に付着し不良。

【 0 0 7 5 】

< 表面性 >

インク受容層表面を目視により 5 枚観察し、3 段階評価を行なった。その評価基準は、下記の通りである。

3：均質感があり良好。

2：目視する角度によって僅かな塗工ムラ、若しくは微小の点状欠陥が観察される。

1：評価2の場合よりも目立つ塗工ムラがある、若しくは評価2の場合よりも多い微小の点状欠陥があり、不良。

【0076】

[実施例1]

先ず、下記のようにして基材を作製した。濾水度 4 5 0 m l C S F (Canadian Standarad Freeness) の、広葉樹晒しクラフトパルプ (L B P K) 8 0 質量部、濾水度 4 8 0 m l C S F の、針葉樹晒しクラフトパルプ (N B P K) 2 0 質量部からなるパルプスラリーに、カチオン化澱粉 0. 6 0 質量部、重質炭酸カルシウム 1 0 質量部、軽質炭酸カルシウム 1 5 質量部、アルキルケテンダイマー 0. 1 0 質量部、カチオン性ポリアクリルアミド 0. 0 3 質量部、硫酸バンド 0. 4 0 質量部を添加して紙料を調整後、長網抄紙紙で抄造し、3段のウェットプレスを行って、多筒式ドライヤーで乾燥した。その後、サイズプレス装置で、酸化澱粉水溶液を固形分で 1. 0 g / m² となるように含浸し、乾燥後、マシンカレンダー仕上げをし、坪量 1 5 5 g / m²、ステキヒトサイズ度 1 0 0 秒、透気度 5 0 秒、ベック平滑度 3 0 秒、ガーレー剛度 1 1. 0 m N の基材を得た。

【0077】

次に、上記で得た基材上に、以下のようにして下塗り層を形成した。先ず、下塗り層の形成に使用する塗工液として、カオリン (ウルトラホワイト 9 0、Engelhard社製) / 酸化亜鉛 / 水酸化アルミニウムの、重量比 6 5 / 1 0 / 2 5 からなる填量 1 0 0 質量部と、市販のポリアクリル酸系分散剤 0. 1 質量部とからなる固形分濃度 7 0 % のスラリーに、市販のスチレン-ブタジエン系ラテックス 7 質量部を添加して、固形分 6 0 % になるように調整して組成物を得た。次に、この組成物を、乾燥塗工量が 1 5 g / m² になるように、ブレードコートで、基材の両面に塗工し、乾燥した。その後、マシンカレンダー仕上げをし (線圧 1 5 0 k g f / c m)、坪量 1 8 5 g / m²、ステキヒトサイズ度 3 0 0 秒、透気度 3, 0 0 0 秒、ベック平滑度 2 0 0 秒、ガーレー剛度 1 1. 5 m N の下塗り層付き基材を得た。下塗り層付き基材の白色度は、断裁された A 4 サイズ 5 枚のサンプルに対して各々測定し、その平均値として求めた。その結果、L* : 9 5、a* : 0、b* : - 2 であった (J I S Z 8 7 2 9 の色相として求めた)。

【 0 0 7 8 】

上記で得た下塗り層に対して、下記の第一及び第二の 2 工程からなる表面処理を行なった。まず、第一の表面処理工程では、30℃に加温した、5%のホウ砂水溶液を塗工液として用い、該塗工液を、グラビアコートで乾燥塗工量 0.4 g/m^2 になるよう毎分 60 m で下塗り層上に塗工した。そして、60℃で、塗工液を乾燥させた。

【 0 0 7 9 】

次に、第二の表面処理工程では、上記第一の表面処理工程で使用したと同様の 30℃に加温した 5%のホウ砂水溶液を用い、該塗工液を、エアナイフコートでウェットの塗工量 1.0 g/m^2 （乾燥させた場合の塗工量は 0.5 g/m^2 である）になるよう、毎分 30 m で塗工した。この塗工量は、目視で観察したところ、下塗り層上に第二の表面処理工程で付与した塗工液が溢れずに、丁度含浸された状態であった。

【 0 0 8 0 】

次に、インク受容層を形成したが、上記の第二の表面処理工程での塗工後、即ち、塗工液が下塗り層に含浸されてすぐに、そのまま下塗り層上にインク受容層を形成した。その際の、インク受容層の形成に用いた塗工液及び塗工方法等は、以下の通りである。

【 0 0 8 1 】

アルミナ水和物 A として Disperal HP 13（サソール社製）を純水に固形分が 5 質量%になるように分散させ、次いで、これに塩酸を加え、pH を 4 に調整してしばらく攪拌した。その後、この分散液を攪拌しながら 95℃まで昇温し、その温度で 4 時間保持した。そして、この温度を保持したまま苛性ソーダにより pH を 10 に調整し、10 時間攪拌を行ない、その後、分散液の温度を室温に戻し、pH を 7～8 に調整した。更に脱塩処理を行い、続いて酢酸を添加して解膠処理して、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを乾燥して得られたアルミナ水和物 B を X 線回折により測定したところ、ベーマイト構造を示すもの（擬ベーマイト）であった。又、この時の BET 比表面積は 143 g/m^2 、細孔容積は $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。電子顕微鏡での観察では、平板状であり、平均

アスペクト比は 7. 5、縦横比は 0. 7 であった。

【 0 0 8 2 】

一方、ポリビニルアルコール P V A 1 1 7 ((株) クラレ製) を純水に溶解して、固形分 9 質量% の水溶液を得た。そして、上記で調製したアルミナ水和物 B のコロイダルゾルを濃縮して 2 2. 5 質量% の分散液を作製し、そこに 3 % ホウ酸水溶液を、アルミナ水和物 B の固形分に対してホウ酸固形分換算で 0. 5 0 質量% になるように添加した。その後、得られたホウ酸含有アルミナ水和物分散液と、先に調製したポリビニルアルコール水溶液を、スタティックミキサでアルミナ水和物固形分と、ポリビニルアルコール固形分の比が 1 0 0 : 8 になるように混合し、その直後に、これをインク受容層用の塗工液とし、これをダイコータで乾燥塗工量で 35 g/m^2 になるように毎分 3 0 m で塗工した。そして、 170°C で乾燥してインク受容層を形成した。

【 0 0 8 3 】

次に、基材のインク受容層を設けたとは反対側の面の下塗り層上に、以下のようにして裏面層を形成した。アルミナ水和物として Disperal H P 1 3 / 2 (サソール社製) を純水に固形分が 1 8 質量% になるように分散させ、その後、遠心分離処理を施した。この分散液と、インク受容層の形成に用いたと同様のポリビニルアルコール水溶液とをスタティックミキサで、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分の比が 1 0 0 : 9 になるように混合後、すぐにダイコータで乾燥塗工量が 23 g/m^2 になるように毎分 3 5 m で塗工した。そして、 170°C で乾燥し、裏面層を形成した。

【 0 0 8 4 】

次に、上記のようにしてインク受容層及び裏面層を形成した塗工済みの原反 (基材) のインク受容層表面に対して、下記のようにして光沢面をリウエットキャスト法で形成した。まず、再湿液としての水を、原反に均一に付与してインク受容層を湿潤させ、この湿潤状態のまま、 100°C に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着させて毎分 3 0 m で乾燥を行い、本実施例の被記録媒体を得た。

【 0 0 8 5 】

[実施例 2]

実施例 1 で形成したアルミナ水和物含有のインク受容層の代わりに、以下のようにしてシリカ含有のインク受容層を形成する以外は、実施例 1 と同様にして本実施例の被記録媒体を得た。インク受容層用の塗工液に用いる組成物には、平均粒子径 80 nm のカチオン性コロイダルシリカ（商品名：スノーテックス AK-ZL、日産化学工業（株）製）100 質量部、市販のノニオン性アクリルエマルジョン 3 質量部、実施例 1 で使用したと同様のポリビニルアルコール 7 質量部からなるものを使用した。この組成物は、固形分濃度が 25 % になるように調整し、ロールコートで、乾燥塗工量 25 g/m^2 となるように塗工し、その後に乾燥した。その他の工程は、実施例 1 と同様に行い、本実施例の被記録媒体を得た。

【0086】

[実施例 3]

実施例 1 と同様にしてインク受容層用の塗工液を塗工し、その後に行なうキャスト工程で、凝固法キャスト処理を行なう以外は、実施例 1 と同様にして本実施例の被記録媒体を得た。凝固法キャスト処理では、インク受容層用の塗工液が湿潤状態にある間に、凝固液として 5 % ホウ砂水溶液を用いて処理し、その後 110°C に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着させて毎分 15 m で乾燥を行い、更にその後、毎分 50 m、 170°C で乾燥し、本実施例の被記録媒体を得た。

【0087】

[実施例 4]

実施例 1 と同様にしてインク受容層用の塗工液を塗工し、その後に行なうキャスト工程で、直接法キャスト処理を行なう以外は、実施例 1 と同様にして本実施例の被記録媒体を得た。直接法キャスト処理では、インク受容層用の塗工液を塗工後、 115°C に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着させて毎分 10 m で乾燥を行い、更にその後、毎分 40 m、 170°C で乾燥し、本実施例の被記録媒体を得た。

【0088】

上記実施例 1 ～ 4 で得られた各被記録媒体について、先に述べた方法及び基準で評価した。その結果を表 1 にまとめて示した。

【 0 0 8 9 】

表 1：評価結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
クラック	5	4	5	5
インク吸収性	4	2	4	4
光沢度 (%)	32	25	33	33
表面性	3	2	3	3
画像濃度	2.05	1.90	2.07	2.04

【 0 0 9 0 】

[実施例 5]

実施例 1 で使用したインク受容層用の塗工液を、アルミナ水和物固形分と、ポリビニルアルコール固形分との混合比が 1 0 0 : 5 になるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、本実施例の被記録媒体を得た。

【 0 0 9 1 】

[実施例 6]

実施例 1 で使用したインク受容層用の塗工液を、アルミナ水和物固形分と、ポリビニルアルコール固形分との混合比が 1 0 0 : 1 5 になるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、本実施例の被記録媒体を得た。

【 0 0 9 2 】

[実施例 7]

実施例 1 で使用したインク受容層用の塗工液を、アルミナ水和物固形分と、ポリビニルアルコール固形分との混合比が 1 0 0 : 2 0 になるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、本実施例の被記録媒体を得た。

【 0 0 9 3 】

上記実施例 5 ～ 7 で得られた各被記録媒体について、先に述べた方法及び基準で評価した。その結果を表 2 にまとめて示した。

【 0 0 9 4 】

表 2 : 評価結果

	実施例			
	1	5	6	7
アミナ水和物固形分と PVA 固形分との比率	100 : 8	100 : 5	100 : 15	100 : 20
クラック	5	3	5	5
インク吸収性	4	4	3	2
光沢度 (%)	32	33	33	33
表面性	3	3	3	3
画像濃度	2.05	2.01	2.08	2.09

PVA : ポリビニルアルコール

【 0 0 9 5 】

[実施例 8 ~ 1 3、比較例 1 及び 2]

実施例 1 で行なった第一及び第二の表面処理工程でのホウ砂の乾燥塗工量を表 3 中に示したように変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例及び比較例の被記録媒体を得た。

【 0 0 9 6 】

[実施例 1 4]

実施例 1 で行なった第二の表面処理工程でホウ砂水溶液を塗工後、6 0℃で乾燥した以外は実施例 1 と同様にして、本実施例の被記録媒体を得た。

【 0 0 9 7 】

上記実施例 8 ~ 1 4、比較例 1 及び 2 で得られた各被記録媒体について、先に述べた方法及び基準で評価した。その結果を表 3 にまとめて示した。

【 0 0 9 8 】

表 3 - 1 : 評価結果

		実施例 1	実施例 8	比較例 1	実施例 9	実施例 10
ホウ砂乾燥 塗工量(g/m ²)	第一表面処理	0.4	0.1	0	1.0	1.5
	第二表面処理	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第二の表面処理 工程での乾燥		無	無	無	無	無
クラック		5	4	1	5	5
インク吸収性		4	3	2	4	4
光沢度 (%)		32	31	—	33	33
表面性		3	3	—	3	2
画像濃度		2.05	2.08	2.09	2.01	2.00

— : クラックのため、評価から除外した。

【0099】

表3-2：評価結果

		実施例 11	実施例 12	比較例 2	実施例 13	実施例 14
ホウ砂乾燥 塗工量(g/m ²)	第一表面処理	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	第二表面処理	0.3	0.1	0	1.5	0.5
第二の表面処理 工程での乾燥		無	無	無	無	有
クラック		4	2	1	5	4
インク吸収性		3	3	2	4	4
光沢度 (%)		31	31	—	33	32
表面性		3	3	—	2	3
画像濃度		2.08	2.09	2.09	2.01	2.06

—：クラックのため、評価から除外した。

【0100】

[実施例15～17]

実施例1で行なったインク受容層の乾燥塗工量を、表4中に示したように変更した以外は実施例1と同様にして、本実施例の被記録媒体を得た。

【0101】

上記実施例15～17で得られた各被記録媒体について、先に述べた方法及び基準で評価した。その結果を表4にまとめて示した。

【0102】

表4：評価結果

	実施例1	実施例15	実施例16	実施例17
インク受容層の 乾燥重量(g/m ²)	35	25	32	45
クラック	5	5	5	3
インク吸収性	4	2	3	4
光沢度 (%)	32	33	34	30
表面性	3	3	3	2
画像濃度	2.05	2.01	2.04	2.08

－：クラックのため、評価から除外した。

【0103】

[実施例18～21、比較例3]

実施例1でインク受容層の形成に使用した塗工液中の、アルミナ水和物Bの固形分に対するホウ酸固形分、ポリビニルアルコール固形分に対するホウ酸固形分を、それぞれ表5中に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして、本実施例及び比較例の被記録媒体を得た。

【0104】

上記実施例18～21、比較例3で得られた各被記録媒体について、先に述べた方法及び基準で評価した。その結果を表5にまとめて示した。

【0105】

表5：評価結果

		実施例					比較例
		1	18	19	20	21	3
ホウ酸固形分 含有量 (重量%)	アルミナ水和物B固形 分に対する量	0.50	0.35	0.16	0.65	0.96	0
	PVA 固形分に対 する量	6.3	4.4	2.0	8.1	12	0
クラック		5	4	3	5	5	1
インク吸収性		4	3	3	4	4	3
光沢度 (%)		32	33	31	32	32	—
表面性		3	3	3	3	2	—
画像濃度		2.05	2.08	2.10	2.01	2.00	2.08

—：クラックのため、評価から除外した。

【0106】

[実施例 22]

実施例 1 で使用したアルミナ水和物を、下記のアルミナ水和物 C に変更した以外は、実施例 1 と同様にして本実施例の被記録媒体を得た。

アルミナ水和物 C：先ず、米国特許明細書第 4, 242, 271 号に記載された方法でアルミニウムドデキシド（アルミニウムトリドデカノレート）を製造した。次に、米国特許明細書第 4, 202, 870 号に記載された方法で上記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。次に、このアルミナスラリーをアルミナ水和物固形分が 7.9% になるまで水を加えた。アルミナスラリーの pH は 9.5 であった。3.9% の硝酸溶液を加えて pH を調整し、下記の物性が得られるようにオートクレーブで加温して熟成を行なった。このコロイダルゾルを 75℃ でスプレー乾燥してアルミナ水和物 C を得た。このアルミナ水和物 C を X 線回折により測定したところ、非晶質であった。又、この時の BET 比表面積は 195 g/m²、細孔容積は 0.75 cm³/g であった。電子顕微鏡での観察では、平板状であり、平均アスペクト比は 9.5、縦横比は 0

7であった。

【0 1 0 7】

上記実施例 2 3 で得られた被記録媒体について、先に述べた方法及び基準で評価した。その結果を表 6 にまとめて示した。

【0 1 0 8】

表 6：評価結果

	実施例 23
クラック	5
インク吸収性	4
光沢度 (%)	34
表面性	3
画像濃度	2.07

【0 1 0 9】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、インク吸収性、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が抑制された被記録媒体が得られ、且つ、生産性が良好な被記録媒体の製造方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク吸収性、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が抑制された被記録媒体が得られ、且つ生産性が良好な被記録媒体の製造方法の提供。

【解決手段】 少なくとも、基材上に下塗り層を形成する工程、該下塗り層に表面処理を行う工程、顔料とポリビニルアルコールと、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上を有する塗工液とを用いてインク受容層を形成する工程、インク受容層をキャストする工程を有する被記録媒体の製造方法において、表面処理工程が、下塗り層に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上を含有する塗工液を塗工及び乾燥する第一の表面処理工程と、第一の表面処理工程後の下塗り層にホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた1種以上を有する塗工液を塗工する第二の表面処理工程とを有する被記録媒体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 6 2 9 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キヤノン株式会社